Derivate des Pinens.

DISSERTATION

zur

Erlangung der academischen Würde
eines Doctor-Ingenieurs

vorgelegt von

Dipl.-Ing. V. BUTTLAR.

Breslau, im Juni 1912.

TRAUNSTEIN 1913
Druck: Buchdruckerei Ed. Leopoldseder.

56058.

Derivate des Pinens.

DISSERTATION

zur

Erlangung der academischen Würde

eines Doctor-Ingenieurs

ACAD.
LUGD.BAT
BIBL.

vorgelegt von

Dipl.-Ing. V. BUTTLAR.

Breslau, im Juni 1912.

TRAUNSTEIN 1913
Druck: Buchdruckerei Ed. Leopoldseder.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. Wilhelm Eschweiler

in Hannover

in Dankbarkeit gewidmet.

Hugo v. Guttlar.

México, im August 1912.

Vorliegende Arbeit wurde im organisch-chemischen Institut der Königl. Technischen Hochschule zu Breslau auf Veranlassung des Herrn Professors Dr. F. W. Semmler ausgeführt, dem ich an dieser Stelle für seine liebenswürdige Unterstützung meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

Theoretischer Teil.

Die Einwirkung des Ozons auf organische Substanzen kann in zweifacher Weise erfolgen, entweder rein oxydierend oder aber unter Bildung von Sauerstoffoxydationsprodukten, Ozoniden oder Peroxyden.

Schon der Entdecker des Ozons, Schönbein, hatte nachgewiesen [1]), daß z. B. Aethylen durch Ozon in Formaldehyd, Ameisensäure und Kohlensäure zerlegt wird. Bei dieser Erkenntnis blieb es lange Zeit, da eine genaue Vorstellung von der Wirkungsweise des Ozons fehlte; erst Harries [2]) hat festgestellt, dass alle Körper, welche eine Doppelbindung besitzen, die Eigenschaft haben, Ozon auf diese anzulagern, unter Bildung von Verbindungen, welche er Ozonide nannte. Diese Verbindungen sind sehr unbeständige Körper. Zu ihrer Darstellung ist ein geeignetes Lösungsmittel erforderlich, das selbst von Ozon nicht angegriffen werden darf; die früheren Forscher haben diesen Punkt vielfach übersehen, weshalb es ihnen vielleicht nicht möglich war, die Ozonide selbst zu fassen; sie erhielten meist die beständigeren Spaltungsprodukte derselben. Aether ist als Lösungsmittel nicht zu verwenden, da er ein explosibles Peroxyd mit Ozon bildet. Aceton wird zwar in reinem Zustande von Ozon nicht angegriffen, ist aber nur sehr schwer in absolut reinem Zustande zu erhalten. Im allgemeinen kommen nur zwei Lösungsmittel in Betracht, nämlich Chloroform und Eisessig. Ersteres Lösungsmittel ist vorzuziehen, wenn man die Absicht hat, das ganz reine Ozonid darzustellen, da sich Chloroform ohne grosse Schwierigkeiten im Vacuumexsiccator verdunsten lässt. Die so erhaltenen Ozonide sind teilweise von kristallinischer

[1]) Schönbein, Journ. f. prakt. Ch. 1855, 66, 282.

[2]) Harries, Ann. 343—344, 311, 1906.

Struktur, wie das Phenylpropiolsäureozonid[1]) und das Cyclohexenozonid[2]). Die meisten sind glasige, farblose Syrupe oder feste amorphe Körper wie z. B. das von Semmler dargestellte Carryophyllenozonid.

Die Stabilität dieser Körper ist meist gering; es sind sogar Ozonide bekannt, welche sich schon bei 0° zersetzen; so das Toluolozonid[3]) und das Mesitylenozonid[4]). Im allgemeinen tritt auch bei den beständigsten Ozoniden bei 80 bis 100° Spaltung ein.

Die Zersetzungsprodukte der Ozonide besitzen hohes theoretisches Interesse für die organische Chemie, da man daraus überaus wichtige Schlüsse auf die Konstitution des Moleküls ziehen kann. Deswegen werden auch die Ozonide meistens dargestellt. Will man also, was öfters der Fall ist, durch Zersetzung eines Ozonids Konstitutionsschlüsse oder durch andere Methoden schwer darstellbare Abbauprodukte erzielen, so ist empfehlenswert, die Ozonisation in Eisessiglösung durchzuführen, da dann eine Spaltung sehr glatt von statten geht.

Früher wurde bei der Mehrzahl der Ozonide zur Spaltung die Wasserdampfdestillation mit Erfolg angewendet; doch kommt man bei diesem Verfahren hinsichtlich der Ausbeute zu unbefriedigenden Resultaten[5]), sodass man neuerdings andere Spaltungsmethoden vorzieht. Eine solche ist z. B. die, welche von Semmler ausgearbeitet wurde. In diesem Falle wird der Körper in Eisessig ozonisiert, die Lösung mit Eisessig auf die 12fache Menge verdünnt und erwärmt. Die Zersetzung beginnt meist bei 95° und die Temperatur steigt meist von selbst auf 115°. Die Zersetzung ist gewöhnlich nach Verlauf einer halben Stunde beendet.

Harries hat in seinen Untersuchungen über Pinenozonid den Pinonaldehyd nicht in analysenreiner Form erhalten können.

---

[1]) Harries, Ber. 40, 4905.
[2]) Harries, Ber. 41, 3555.
[3]) Harries, Ann. 343, 370.
[4]) Harries, Ber. 40, 2823.
[5]) Harries, Ber. 39, 2846. Ber. 41, 38.

Der Zweck meiner Arbeit war mithin, den Pinonaldehyd durch seine Derivate so zu charakterisieren, dass ein Zweifel an der Bruttoformel C_{10} H_{16} O_2 ausgeschlossen ist, ferner zu versuchen, das zu dem Pinonaldehyd gehörige Methylketon C_9 H_{16} O zu gewinnen.

Die guten Erfolge, die Semmler und Mayer in ihren Arbeiten über die Konstitution des Carryophyllens erzielten, und die zur Spaltung des Carryophyllenozonids Eisessig benutzten, liessen mich hoffen, dass das schwer spaltbare Pinenozonid sich in Eisessig in glatter Weise zerlegen würde, und ich somit die von mir als Ausgangsmaterial zu meiner Arbeit benötigte Substanz, den Pinonaldehyd in guten Ausbeuten erhalten würde.

Ich arbeitete also nach derselben Methode, und es gelang mir, die Zersetzung so zu leiten, dass als Hauptprodukt derselben tatsächlich Pinonaldehyd entstanden ist. Auf die Spaltung des Ozonids übt nämlich die Menge des Lösungsmittels einen Einfluss aus; deswegen suchte ich das Optimum, bei welchem die Reaktion nicht zu langsam und nicht zu stürmisch verläuft und ich somit vermuten konnte, dass der Pinonaldehyd in guten Ausbeuten entstehen würde. Ich fand, dass dieses Optimum erreicht wird, wenn man die dreifache Menge Lösungsmittel anwendet. Bei weniger Lösungsmittel geht die Zersetzung des Ozonids zu stürmisch von statten, während bei zu viel Lösungsmittel dieser Vorgang nicht vollständig verläuft. Bei der Zersetzung steigt die Temperatur, nachdem man auf etwa 70° erwärmt hat, innerhalb zehn Minuten auf 114°, um dann kurze Zeit konstant zu bleiben; nun verläuft die Hauptreaktion. Dann tritt allmählige Abkühlung ein; ich hielt dann die Temperatur noch längere Zeit bei 140°, um etwa vorhandene Reste des Ozonids noch zu zersetzen.

Es hat sich nun eine ganze Reihe von Zersetzungsprodukten gebildet, die man in zwei grosse Gruppen einteilen kann:

I. Indifferenter Teil, bestehend aus Pinonaldehyd, Methylketonen etc.,

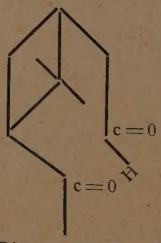
II. Saurer Teil, im Wesentlichen aus Pinonsäure bestehend (eine weitere Oxydationsstufe des primär entstandenen Pinonaldehyds).

Die Bildung und Spaltung des Pinenozonids wird durch folgende Formeln veranschaulicht:

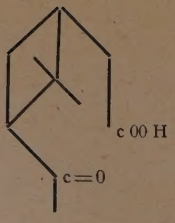
Pinen

Pinenozonid

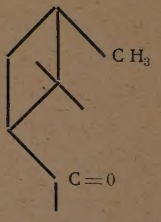
Peroxyd



Pinonaldehyd



Pinonsäure



Methylkedon $C_9\ H_{16}\ O$

Auf Grund bekannter Beobachtungen bei der Spaltung andrer Ozonide kann angenommen werden, dass der Bildung des Aldehyds aus dem Ozonid die Entstehung eines unbeständigen, peroxydartigen Körpers vorangeht und erst

dann sekundär durch Sprengung der Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung der Aldehyd entsteht.

In mehreren Fällen wurde beobachtet, dass, wenn zur Spaltung von Ozoniden Wasserdampf benutzt wird, Wasserstoffsuperoxyd und das Peroxyd des ozonisierten Körpers entsteht; z. B. konnte Harries bei der Zerlegung des Kautschuckozonids Superoxyd in ca. 5—10% Ausbeute erhalten[1]). Ferner verläuft die Spaltung in Eisessiglösung unter starker Sauerstoffentwicklung.

So kann angenommen werden, dass auch in Eisessiglösung der Bildung des Aldehyds die Entstehung eines Peroxyds vorangeht, welches aber in diesem Lösungsmittel unbeständig ist und umso glatter in den Aldehyd übergeht, wodurch sich auch die besseren Ausbeuten an Aldehyd erklären.

Der indifferente Teil der Zersetzungsprodukte enthält vor allem Pinonaldehyd, was schon Harries festgestellt hat. Eine Isolierung des Aldehyds ist aber bisher noch nicht möglich gewesen, da derselbe trotz scharfen Siedepunktes, der bei 121° im Vacuum bei 10—12 mm Hg liegt, nie ganz rein übergeht. An der Luft oxydiert er rasch zu öliger Pinonsäure.

Es ist auch mir nicht möglich gewesen, den Aldehyd in analysenreiner Form zu erhalten. Ebenso wie bei Harries[2]) stimmen auch bei mir die Analysen des Aldehyds untereinander sehr schlecht überein. Ich fand z. B. folgende Werte:

C	H
75.12%	10.92%
74.11%	10.48%
74.28%	10.46%
70.31%	10.40%
70.91%	10.10%
70.21%	9.96%

Theorie: $C_{10}\ H_{16}\ O_2$ = 71.43% C. 9.52% H.

[1]) Harries, Ber. 38, 1195.

[2]) Harries & v. Splawa-Neyman, Inaug. Diss. Kiel 1910.

Im Mittel ergaben mehrere Darstellungen folgende physikalische Konstanten des Pinonaldehyds:

Siedepunkt bei 10 mm Hg 115—125° (121°).

$D_{20} = 1.022$

$n\,D = 1.46966$

$\alpha\,D = +6°.$

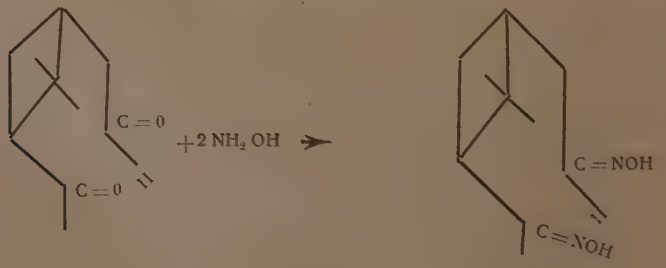
Trotz der Analysenresultate beweisen die physikalischen Konstanten, dass hier im wesentlichen reiner Pinonaldehyd vorliegt. Vergleichen wir den Siedepunkt des Pinonaldehyds mit demjenigen der Pinonsäure, so finden wir, dass dieselbe regelmässige Aenderung dieser Konstanten sich vollzieht, wie dies z. B. beim Citronellal und der Citronellsäure der Fall ist. Jedoch ist es nicht ausgeschlossen, dass der Pinonaldehyd mit geringen Mengen von Peroxyden verunreinigt ist.

Pinonaldehyd:	Sdp. 121°	D_{20} 1.02	n D 1.47	α D + 6°
Pinonsäure:	178—180°			— 21° 24′
Citronellsäure:	143.5°	0.93	1.45	
Citronellal:	89—91°	0.855	1.446	

Um den Pinonaldehyd jetzt weiter zu charakterisieren, habe ich unternommen, Derivate dieses Körpers darzustellen, sie durch Analysen zu bestimmen und somit auch die wahre Existenz des Pinonaldehyds zu beweisen. Es schien empfehlenswert, aus diesem Ketoaldehyd zunächst das Oxim darzustellen.

Oxim des Pinonaldehyds.

Dasselbe wurde durch Erwärmen einer alkoholischen Lösung des Ketoaldehyds mit Hydroxylamin dargestellt. Aus dem Ketoaldehyd war ein Dioxim vorauszusehen, dessen Bildung nach folgender Gleichung vor sich gehen musste:



Es wurde in quantitativer Ausbeute ein dickflüssiger, gelblich gefärbter Körper erzielt, welcher grosse Neigung zum Verharzen zeigte. Er siedete bei 10 mm Hg von 196 bis 204°. Da der Siedepunkt um etwa 75—80° höher liegt als der des Aldehyds, so war die Vermutung am Platze, dass wirklich ein Dioxim resultierte. Bei einem Monoxim läge der Siedepunkt nur etwa 40° höher.

Weitere Daten konnten wegen der Dickflüssigkeit und zähen Konsistenz, sowie der dunklen Farbe wegen nicht bestimmt werden. Die Analyse ergab folgende Werte:

Berechnet C_{10} H_{18} O_2 N_2:		Gefunden:
C	60.6 %	60.92 %
H	9.1 %	8.9 %
N	14.1 %	14.00 %

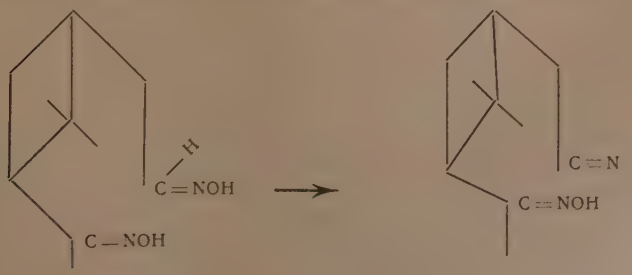
Somit war sichergestellt, dass sowohl die Aldehyd- als auch die Ketogruppe mit dem Hydroxylamin in Reaktion getreten ist.

Darstellung des Pinonaldehydoximnitrils.

Es schien interessant, festzustellen, in welcher Weise eine Wasserabspaltung bei diesem Oximnitril vor sich gehen würde. Bekanntlich reagieren die Aldoxime auf die Einwirkung des Essigsäureanhydrids unter Wasserabspaltung, was zur Bildung des entsprechenden Oximnitrils führt. Die Ketoxime reagieren dagegen auf die Einwirkung von Essigsäureanhydrid unter diesen Bedingungen nicht.

Es gelang auch, mittelst Wasserabspaltung durch Essigsäureanhydrid aus obigem Oxim das entsprechende Nitriloxim darzustellen.

Die Reaktion verläuft nach folgendem Schema:



Das Nitril ist eine farblose Flüssigkeit von charakteristischem Nitrilgeruch und besitzt folgende Daten:

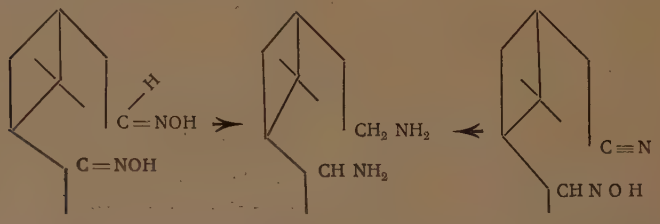
Siedepunkt 185—195° bei 10 mm Hg.
$D_{20} = 1.080$
n D = 1.48340
a D = + 10°.

Die Ausbeute war nicht befriedigend, da sie nur 50% der Theorie betrug. Die Analyse stimmte zu den berechneten Werten.

Berechnet: C = 66.7% H = 8.9% N = 15.5%.
Gefunden: C = 66.5% H = 9.2% N = 15.3%.

Reduktion des Nitriloxims und des Dioxims.

Da das Dioxim allein zur Charakterisierung des Pinonaldehyds nicht ausreichend schien, versuchte ich, noch andre Derivate des Dioxims darzustellen. Es lag nahe, durch Reduktion des Dioxims bezw. des Nitriloxims das entsprechende Diamin darzustellen. Die Reaktion kann folgendermassen formuliert werden:



Die Reduktion wurde nach der Ladenburg'schen Methode ausgeführt, indem das Oximnitril bezw. das Dioxim in absolut alkoholischer Lösung zu metallischem Natrium zugeführt wurde.

Die Reduktion geht glatt vor sich. Die Ausbeuten sind sowohl bei der Reduktion des Oxims als auch bei der des Nitrils sehr gering, indem nur 10% Ausbeute erhalten wird. Das erzielte Produkt war rötlich gefärbt und siedete mit ca. 60° Intervall.

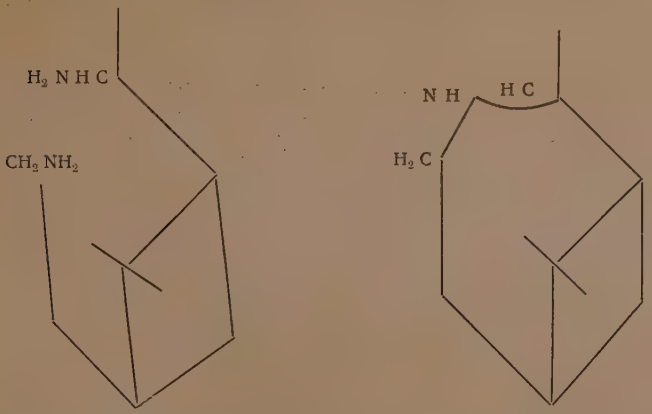
Es konnte bei der Destillation festgestellt werden, dass hier kein einheitlicher Körper vorliegt; durch Fraktionieren

gelang es mir, dieses Gemisch in zwei Teile zu zerlegen, der eine siedete zwischen 65 und 85° bei 12 mm Hg, der andere bei ungefähr 110—120°. Die physikalischen Konstanten zeigten auch beträchtliche Unterschiede.

	Siedepunkt	Dichte	Drehung	Brechung
Frakt. I:	65—85°	0.9162	— 10°	1.4802
Frakt. II:	110—120°	0.9332	— 6°	1.48142.

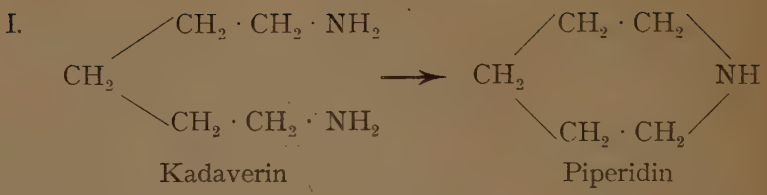
Der Siedepunkt und die physikalischen Konstanten der Fraktion II haben gute Uebereinstimmung mit den für das Diamin berechneten Werten. Die Analyse ergab, dass hier wirklich das Diamin vorliegt.

Wenn wir die Formel des Diamins betrachten, sehen wir, daß beide Amingruppen sehr nahe zu einander gelagert sind. So war nicht von der Hand zu weisen, dass hier unter Ammoniakabspaltung ein Ringschluss stattfand und dass somit Fraktion I ein cyclisches Imin darstellt. Dieser Vorgang kann in folgender Weise formuliert werden:



Solche Reaktionen stehen in der organischen Chemie nicht vereinzelt da und gehen sogar bei Diaminen sehr häufig vor sich, besonders, wenn dadurch ein 5- oder 6-Ring gebildet wird.

Ich erinnere hier an das einfache Beispiel der Bildung des Piperidins aus Pentamethylendiamin (Kadaverin) oder an die ähnliche Bildung des Pyrrholidins aus Tetramethylendiamin (Putrescin).



Kadaverin — Piperidin

Putrescin — Pyrrolidin

Die Analyse bestätigte auch diese Annahme, und somit ist Fraktion I ein cyclisches Imin, welches in naher Verwandschaft zu den Alkaloiden Tropin und Atropin steht.

Salze des Diamins.

Zur weiteren Charakterisierung des Diamins wurde, wie im experimentellen Teil ausführlich beschrieben wird, das Gold- und das Platinsalz dargestellt. Beide bilden sich leicht, wenn man in absolut alkoholischer Lösung arbeitet, und scheinen zum rhombischen, bezw. regulären System zu gehören.

Bei der Zersetzung des Pinenozonids in Eisessiglösung entsteht u. a. ein indifferenter Körper, welcher einen niedrigeren Siedepunkt besitzt als der Pinonaldehyd. Sowohl die physikalischen Konstanten als auch die Analyse gaben keinerlei Anhalt für die Konstitution dieses Körpers. Es wurde vermutet, dass hier eventuell ein Keton vorläge.

Die Oxydation mit alkalischer Bromlösung ergab, dass dieser Körper ein Methylketon ist, da er mit diesem Reagenz eine Säure lieferte. Die so gewonnene Säure war dickflüssig, kristallisierte auch nach längerem Stehen nicht und war so zu weiteren Untersuchungen nicht sehr geeignet. Ich führte deshalb die Säure über ihr Silbersalz mittelst Jodmethyl in den entsprechenden Methylester über.

Leider liess die geringe Menge des Körpers eine nähere Untersuchung nicht zu.

Praktischer Teil.

Das Terpentinöl, welches ich als Ausgangsmaterial für meine Arbeit benutzte, hatte einen Gehalt an Pinen in Höhe von 60%; das Pinen gewann ich durch Fraktion des Terpentinöls bei gewöhnlichem Druck; es ging zwischen 156 und 160° über und hatte die Daten:

$$D_{20} = 0863$$
$$n\,D = 1.46867$$
$$a\,D = -30^{0}\,30'$$

Je 20 Gramm Pinen in 60 Gramm Eisessig gelöst, wurden etwa sieben Stunden ozonisiert. Der von mir benutzte Apparat zur Erzeugung des Ozonstroms war ähnlich dem von Harries beschriebenen Siemens'schen Ozonisator. Das Pinenozonid war gelblich, syrupös, in Wasser zersetzlich.

Je zwei Chargen Pinenozonid von je 20 Gramm Pinen in der dreifachen Menge Eisessig gelöst, brachte ich im Rundkolben am Rückflusskühler zur Zersetzung durch Erwärmen auf ca. 70°; die Temperatur steigt dann binnen zehn Minuten bis 114°; ich hielt sie dann längere Zeit auf 114°; nach dem Abkühlen goss ich die braungefärbte Flüssigkeit in Wasser, überschichtete mit Aether und schüttelte zur Entfernung des Eisessigs aus.

Nach Ablassen der klaren, gelblich gefärbten Flüssigkeit fügte ich Eiswasser hinzu, neutralisierte den Rest des Eisessigs, sowie Pinonsäure mittelst Soda, bis zur alkalischen Reaktion. Nach Ablassen der wässrigen Lösung bleibt das gesamte Indifferente im Aether, der verdampft wird. Nach Verjagung des Aethers, schreitet man zur Destillation im Vacuum, wobei man zwei Fraktionen erhält:

I. Bis 100° etwa 3 Gramm
II. 100—130° etwa 15 Gramm.

Während Fraktion I aus Methylketonen etc. besteht, enthält die Fraktion II fast reinen Pinonaldehyd.

Eine ganze Reihe dieser beiden Fraktionen wird gesammelt und nochmals fraktioniert. Man erhält dann wesentlich reinere Körper.

Darstellung des Oxims.

Aus Hydroxylaminchlorhydrat wird mit Bicarbonat in wässriger Lösung Hydroxylamin frei gemacht; dann setzt man die entsprechende Menge Pinonketoaldehyd hinzu und soviel Alkohol, bis man unter Abscheidung von Kochsalz eine homogene Lösung erhält.

Nach vierundzwanzigstündigem Stehen bei 60° hat sich aller Aldehyd in Oxim verwandelt. Man giesst nun in Wasser und äthert aus; nach dem Verjagen des Aethers destilliert man im Vacuum.

Die Ausbeute ist, wie im theoretischen Teil angegeben, quantitativ.

Darstellung des Oximnitrils.

Das Dioxim wird mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat zwecks Wasserabspaltung eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht.

Dann giesst man in Wasser, überschichtet mit Aether und neutralisiert mit Soda.

Nach Verdampfen des Aethers erhält man das Nitriloxim, das im Vacuum destilliert wird. Siedepunkt 75—85°. Die Ausbeute beträgt 50% der Theorie.

Darstellung des Diamins und des Imins.

10 Gramm Dioxim (oder Oximnitril) werden in 100 gr absolutem Alkohol gelöst und auf 30 gr metallisches Natrium auffliessen lassen, das sich im Kolben eines Ladenburg'schen Reduktionsapparates befindet.

Die Reaktion tritt sofort und mit ziemlicher Heftigkeit ein; sobald sie nachlässt, wird sie durch Erwärmen mittelst Wasserbades unterstützt, bis alles Natrium verschwunden ist.

Man lässt noch einige Zeit stehen, löst alles etwa noch ausgeschiedene Alkoholat, giesst in Wasser und säuert mit Salzsäure an, worauf man bis zur Syrupdicke eindampft. Beim Ansäuern entwickeln sich dicke Nebel von NH_4 Cl, was auf Bildung des Imins schliessen lässt.

Nach dem Eindampfen giesst man in Wasser, wobei Na Cl in Lösung geht, macht alkalisch und überschichtet mit Aether, der sofort die Basen in sich aufnimmt; nach Verjagen des Aethers kann man destillieren und erhält alsdann zwei Fraktionen:

I. 65—85° bei 10 mm Hg.
Imin.

II. 110—120° bei 10 mm Hg.
Diamin.

Salze des Diamins.

Durch Lösen des Diamins in absolutem Alkohol und Versetzen mit einer Lösung von Goldchlorid in absolutem Alkohol erhält man das Goldsalz, welches anfangs flockig ausfällt, durch Umkristallisieren und Reiben mit einem Glasstabe aber kristallin erhalten wird. Man filtriert und trocknet im Exsiccator.

Analog wird das Platinsalz dargestellt. Beide Salze sind hochgelb.

Methylketon, C_9 H_{16} O.

Wie schon Harries fand, entstehen bei der Ozonidzersetzung niedriger als der Pinonaldehyd siedende Anteile. Harries stellte fest, dass sich unter diesen niedriger siedenden Anteilen der zum Nopinen gehörige cyklische Keton C_9 H_{16} O findet, dessen Siedepunkt bei 10 mm Druck bei 80—85° liegt. Es stellte sich jedoch heraus, dass noch Anteile vorhanden sind, die noch bedeutend niedriger sieden.

Schliesslich gelang es, eine Fraktion nach einer grossen Anzahl von Fraktionierungen herauszudestillieren, die folgende Eigenschaften aufwies:

Sdp. 45—60° bei 10 mm Hg.
D_{20} = 0.8949
n D = 1.43668
a D = 4° 48'

Analyse: C = 77.32 %, H = 11.30 %.
Theorie: C = 77,1 %, H = 11,4 %.

Dass in der Tat ein Methylketon vorliegt, geht daraus hervor, dass der Körper mit alkalischer Bromlösung unter Abscheidung von Bromoform reagiert.

Die zugehörige Säure C_8 H_{14} O_2 konnte aber nicht erhalten werden, da die Oxydation weiter ging.

Nichtsdestoweniger kann aber mit Sicherheit angenommen werden, dass auch bei der Bildung der Pinonsäure durch Zersetzung des Ozonids Kohlensäure abgespalten wird, indem, analog der Zersetzung der Säuren aus dem Carryophyllen, ein Methylketon gebildet wird.

Aus vorstehender Arbeit ist ersichtlich, dass der Pinonaldehyd, dessen Existenz mit absoluter Sicherheit bisher noch nicht feststand, tatsächlich existiert, und dass er sogar ein relativ beständiger Körper ist. Wenn auch eine Reindarstellung desselben nicht möglich ist, so sehen wir doch unter welchen Verhältnissen, und in welchen Mengen er sich bildet; dass er ferner ein ziemlich reaktionsfähiger Körper ist, dessen Derivate interessante Aufschlüsse geben.

LEBENSLAUF.

Ich bin zu St. Quirin bei Tegernsee als der zweite Sohn des † Rittergutsbesitzers Viktor v. Buttlar am 13. März 1887 geboren. Meine Vorbildung erhielt ich auf dem Gymnasium zu Corbach (Waldeck), das ich am 12. März 1907 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Ich studierte dann an der Königl. Technischen Hochschule Hannover Chemie; am 21. April 1909 bestand ich die Diplomvorprüfung, am 17. November 1910 das Diplomhauptexamen. Meine Prüfungsarbeit, die ich im Anorganischen Laboratorium bei Herrn Professor Dr. Eschweiler erledigte, hatte das Thema: »Zur Analyse der Chlorate und Perchlorate«. (Veröffentlichung in der Chemikerztg. 1911 pag. 1374). Dann war ich bis Ende Mai 1912 an der Königl. Technischen Hochschule Breslau mit der Abfassung vorliegender Arbeit beschäftigt. Zur Zeit bin ich Chemiker der Fabrik »La Viga«, in Firma Johannsen, Felix & Co., in der Stadt México.

Tag der mündlichen Prüfung: 7. Juni 1912.

Hugo v. Buttlar.